

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Makoto TSUJI, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: POLYMER COMPOSITE PARTICLE AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

**REQUEST FOR PRIORITY**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

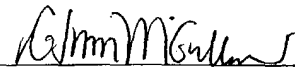
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-231271	August 8, 2002
Japan	2003-052325	February 28, 2003
Japan	2003-067288	March 12, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) \_\_\_\_\_  
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

**C. Irvin McClelland**  
**Registration Number 21,124**



**22850**

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月 8日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-231271

[ST.10/C]:

[JP2002-231271]

出 願 人

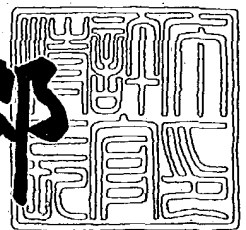
Applicant(s):

花王株式会社

2003年 3月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3014748

【書類名】 特許願

【整理番号】 102K0138

【提出日】 平成14年 8月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08K 3/22

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 辻 誠

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 南部 博美

【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

【氏名】 菅原 智

【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

【氏名】 井上 真

【特許出願人】

【識別番号】 000000918

【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

【識別番号】 100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 馨

【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合ポリマー粒子及びその製法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコン及び／又はフッ素化合物で被覆された、平均粒子径  $1\mu\text{m}$  以下の金属酸化物を含有し、必須成分として溶解度パラメータが 8.9 未満のビニルモノマーと、架橋剤を重合して得られる複合ポリマー粒子。

【請求項 2】 金属酸化物が、酸化亜鉛、酸化チタン及び／又は酸化セリウムからなる群から選ばれる 1 種以上である請求項 1 記載の複合ポリマー粒子。

【請求項 3】 金属酸化物の含有量が、複合ポリマー粒子全体の 25～90 質量％である、請求項 1 又は 2 記載の複合ポリマー粒子。

【請求項 4】 溶解度パラメータが 8.9 未満のビニルモノマーが、全モノマー及び架橋剤の合計 100 質量部に対して 25 質量部以上である請求項 1～3 いずれかの項記載の複合ポリマー粒子。

【請求項 5】 シリコン及び／又はフッ素化合物で被覆された金属酸化物、溶解度パラメータが 8.9 未満のビニルモノマーを含むモノマー成分及び架橋剤を分散混合した後、懸濁重合又は乳化重合する請求項 1～4 いずれかの項記載の複合ポリマー粒子の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、W/O 系化粧料への配合安定性、使用感及び紫外線防御能に優れた、金属酸化物を含有した複合ポリマー粒子及びその製法に関する。

【0002】

【従来の技術及び解決しようとする課題】

化粧品には紫外線から素肌を保護する目的で紫外線吸収剤が配合されている。紫外線吸収剤は有機系と無機系に大別でき、前者は桂皮酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、メチルアミノ安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体等が挙げられ、後者は酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化鉄等の金属酸化物が挙げられる。有機系紫外線吸収剤の場合、吸収波長領域が低波長であること、化合物が安定で

ないこと、皮膚に浸透し効果が持続しないことが問題であった。無機系紫外線吸収剤の場合、配合系への分散性が良くないことや使用感があまりよくないことが問題であった。

#### 【0003】

配合系への分散性と使用感を両立させる提案の一つとして、金属酸化物のカプセル化が知られている。例えば特開平9-208437号公報には、平均粒子径0.003~0.1  $\mu\text{m}$ の金属酸化物を内包させた樹脂粉体を乳液化粧品に配合した化粧料が開示されている。しかし、この方法では、金属酸化物を分散させるのにイオン性の分散剤を用いているため、金属酸化物が樹脂粉体の表面上に一部存在した場合、W/O乳化化粧料中では、金属酸化物の親水部分が凝集し、配合安定性が悪くなると共に、紫外線防御効果が十分に発揮されないことがある。

#### 【0004】

本発明の課題は、W/O乳化化粧料中でも配合安定性に優れ、紫外線防御効果が高く、使用感の良い複合ポリマー粒子を提供することである。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、シリコン及び／又はフッ素化合物で被覆された、平均粒子径1  $\mu\text{m}$ 以下の金属酸化物を含有し、必須成分として溶解度パラメータが8.9未満のビニルモノマーと、架橋剤を重合して得られる複合ポリマー粒子、及びその複合ポリマー粒子の製法を提供する。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

##### 〔複合ポリマー粒子〕

本発明の複合ポリマー粒子は、紫外線防御能が高く、使用感に優れることから、平均粒子径0.1~20  $\mu\text{m}$ が好ましく、1~20  $\mu\text{m}$ が更に好ましい。20  $\mu\text{m}$ 以下では、遮蔽面積が大きくなり、紫外線防御効果が高くなる。粒径が小さすぎると“きしみ感”が生じるため、0.1  $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。粒子の形状は、特に限定されるものではないが、使用感に優れるため球状が好ましい。

【 0 0 0 7 】

尚、複合ポリマー粒子の平均粒子径は、レーザー（光）回折／散乱法（堀場製作所製LA-910）又は電気抵抗法（コールターカウンター）で測定される体積平均粒子径である。

【 0 0 0 8 】

本発明の複合ポリマー粒子は、金属酸化物の含有量が、複合ポリマー粒子全体の25～90質量%であることが好ましく、30～70質量%であることが更に好ましい。この範囲内では、優れた紫外線防御能を有する。

【 0 0 0 9 】

本発明の複合ポリマー粒子は、後述する測定法により測定されるSPFが7以上であることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

〔金属酸化物〕

金属酸化物としては、二酸化ケイ素、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム等が挙げられるが、紫外線防御能が高いことから、酸化亜鉛、酸化チタン及び／又は酸化セリウムからなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

【 0 0 1 1 】

金属酸化物は、シリコン及び／又はフッ素化合物で被覆されたものを用いる。シリコン及び／又はフッ素化合物で被覆し、疎水化することで、モノマーとの分散性がよくなると共に、複合ポリマー粒子の表面上に存在しても、金属酸化物表面が疎水化されているため、ポリマー同士が凝集するのを防ぐと共に紫外線防御能が高くなる。

【 0 0 1 2 】

シリコン及び／又はフッ素化合物で被覆するためには、金属酸化物の表面処理を行うことが好ましい。処理剤としては、メチルヒドロジェンポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、特開平5-339518号公報や特開平7-196946号公報に記載されているようにヒドロキシ基、ハロゲン原子、アミノ水素基、又はアルコキシ基等を有する反応性アルキルポリシロキサン（これらの官

能基は片末端、両末端、側鎖中にあってもよく、ケイ素原子に直接又は置換基を有していてもよい、二価の炭化水素基を介して結合したもの）、特開平 6 - 2 3 2 6 2 号公報に記載されているフッ素基含有ハイドロジェンポリシロキサン等が挙げられる。これらは、必要なら加熱等を行い金属酸化物と反応させることができる。また市販の、シリコン及び／又はフッ素化合物で被覆された金属酸化物を用いることもできる。

## 【 0 0 1 3 】

シリコン及び／又はフッ素化合物の被覆量は、金属酸化物 1 0 0 質量部に対して、0. 1 ~ 2 0 質量部が好ましく、1 ~ 1 0 質量部が更に好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

金属酸化物の平均粒子径は、紫外線防御能及び複合ポリマー粒子の透明性を高める観点から、1  $\mu$  m 以下が好ましく、0. 0 1 ~ 1  $\mu$  m が更に好ましく、0. 1 ~ 1  $\mu$  m が特に好ましい。

## 【 0 0 1 5 】

尚、金属酸化物の平均粒子径は、動的光散乱法（大塚電子製 ELS-8000）で測定される体積平均粒子径である。

## 【 0 0 1 6 】

## 〔モノマー〕

本発明の複合ポリマー粒子の原料として用いられるビニルモノマーは、シリコン及び／又はフッ素化合物で被覆された金属酸化物の分散性を高くし、金属酸化物の粒子内の不均一化を出来るだけ少なくする観点から、溶解度パラメータが 8. 9 未満のモノマーを用いることが好ましく、8. 8 以下のモノマーが更に好ましい。溶解度パラメータが高い場合、モノマー中では金属酸化物は均一分散しているが、重合後の複合ポリマー粒子中では表層付近に金属酸化物が集まり、紫外線防御効果は低くなる。

## 【 0 0 1 7 】

尚、本明細書でいう溶解度パラメータとは、Fedorsの方法〔R. F. Fedors, Polyme. Eng. Sic., 14, 147(1974)〕により計算された値（以下、S P 値ともいう）である。



## 【 0 0 1 8 】

溶解度パラメータが 8.9 未満のビニルモノマーとしては、フッ素化されていてもよい炭素数 8 以上（より好ましくは炭素数 8～40）の直鎖又は分岐鎖アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、分子鎖の片末端にラジカル重合性基を有するジメチルポリシロキサン化合物が挙げられる。ここで、（メタ）アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。具体例としては、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ミリスチル（メタ）アクリレート、パルミチル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、イソステアシル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、炭素鎖 6 以上の 2-（パーフルオロアルキル）エチル（メタ）アクリレート、分子鎖の片末端に（メタ）アクリル基を有する分子量 500～10,000 のジメチルポリシロキサン化合物等が挙げられる。

## 【 0 0 1 9 】

本発明の効果を損なわない限り、スチレン、メタクリル酸メチル、ジビニルベンゼン等の溶解度パラメータが 8.9 以上のビニルモノマーを共重合してもよい。溶解度パラメータが 8.9 未満のビニルモノマーは、全モノマー及び架橋剤の合計 100 質量部に対して 25 質量部以上であることが好ましく、40 質量部以上であることが更に好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

## 〔架橋剤〕

本発明では、複合ポリマー粒子の被膜を、物理的及び化学的に強固にするため、架橋剤を用いる。

## 【 0 0 2 1 】

架橋剤としては、ラジカル重合性基を 2 つ以上有するモノマーが挙げられ、具体例としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキ

サンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート残基を2つ以上有するモノマーが挙げられる。

## 【0022】

架橋剤は、全モノマー及び架橋剤の合計100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、3質量部以上が更に好ましい。上限は75質量部以下が好ましく、60質量部以下が更に好ましく、40質量部以下が特に好ましい。

## 【0023】

## 〔複合ポリマー粒子の製法〕

本発明の複合ポリマー粒子は、シリコーン及び／又はフッ素化合物で被覆された金属酸化物、溶解度パラメータが8.9未満のビニルモノマーを含むモノマー成分及び架橋剤を分散混合する工程（以下工程1という）と、その後、懸濁重合又は乳化重合する工程（以下工程2という）により製造される。

## 【0024】

工程1において、シリコーン及び／又はフッ素化合物で被覆された金属酸化物とモノマー成分（溶解度パラメータが8.9未満のビニルモノマーと必要に応じて8.9以上のモノマーを含めたもの）及び架橋剤との質量比は、金属酸化物／モノマー成分と架橋剤の合計量＝25／75～90／10が好ましい。

## 【0025】

ビニルモノマーの分散には、分散効率を上げるため、必要に応じて有機溶媒を加えてもよい。このような有機溶媒としては、例えば、直鎖又は環状の飽和炭化水素系溶剤（*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン、シクロヘキサン等）、直鎖又は環状の不飽和炭化水素系溶剤（トルエン、キシレン等）、ケトン系有機溶剤（アセトン、メチルエチルケトン等）、エステル系有機溶剤（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、直鎖又は環状のポリジメチルシ

ロキサン等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

ここで分散には、ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、超音波分散機、アトライターミル、ボールミル、サンドミル等の分散機が用いられる。

【 0 0 2 7 】

必要に応じて、工程 2 で添加する分散・乳化剤を工程 1 で添加してもよい。添加する場合は、金属酸化物 1 0 0 質量部に対して、1 ～ 3 0 質量部添加することが好ましい。分散時間は、3 0 分～5 時間程度が好ましい。

【 0 0 2 8 】

工程 2 においては、工程 1 で得られた分散液と、水、重合開始剤、分散・乳化剤を混合し、乳化又は懸濁させた後、重合させる。

【 0 0 2 9 】

懸濁重合又は乳化重合のための分散・乳化剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、セチル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、脂肪酸ナトリウム、アルキル（メチル）タウリンナトリウム等のアニオン性界面活性剤、その他の、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の低分子の界面活性剤；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ゼラチン、デンプン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルキルエーテル等の高分子分散剤；硫酸バリウム、硫酸カリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の難水溶性無機塩が挙げられる。分散・乳化剤は、工程 1 で得られた分散液 1 0 0 質量部に対して、0. 1 ～ 2 0 質量部添加することが好ましい。

【 0 0 3 0 】

重合開始剤としては、反応系に応じて決められるが、パーオキサイド系開始剤、有機又は無機過酸若しくはその塩、アゾビス系化合物の単独或いは還元剤との組合せによるレドックス系のものが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

例えば、t -ブチルパーオキサイド、t -アミルパーオキサイド、クミルパー

オキサイド、アセチルパーオキサイド、プロピオニルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド (BPO)、ベンゾイルイソブチリルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド (LPO)、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、シクロヘキシルヒドロパーオキサイド、テトラリンヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルパーアセテート、*t*-ブチルパーベンゾエート、ビス(2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2,2'-アゾビスイソバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、フェニルアゾトリフェニルメタン、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、過硫酸塩とトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアニリン等の第3級アミンとの組合せ等が挙げられる。

#### 【0032】

重合開始剤は、ビニルモノマー及び架橋剤の合計量に対して、0.1～5質量%が好ましい。重合開始温度は、20～95℃が好ましく、重合させる時間は、3～48時間が好ましい。

#### 【0033】

以上のように、シリコン及び／又はフッ素化合物で被覆された金属酸化物、溶解度パラメータが8.9未満のビニルモノマーを含むモノマー成分及び架橋剤を、上述のごとき公知の方法に従って水中に分散あるいは懸濁させ液滴とし、重合反応を行うことによって目的とする複合ポリマー粒子を製造することが出来る。

#### 【0034】

重合後、複合ポリマー粒子を濾過や遠心分離等で固液分離し、水相を除去し、必要に応じて水洗を行い、減圧乾燥、噴霧乾燥、凍結乾燥等の通常の手段によって粉体として単離することができる。また必要に応じて凝集物の解砕を行う。解砕方法としては、ジェットミル、ピンミル、コーミル、ハンマーミル、フェザーミル等の乾式法、ラインミキサー、ディスパー、ホモジナイザー、マイルダー、

ホモミキサー等の湿式法を用いることが出来る。

### 【 0 0 3 5 】

#### 【実施例】

##### 実施例 1

ビーズミルを用いて、テイカ製シリコーン処理酸化亜鉛 (MZ-507S) 60 g を、ラウリルメタクリレート (SP 値 8.7) 45 g、エチレングリコールジメタクリレート 45 g 中で 3 時間攪拌した (大塚電子製 ELS-8000 で測定した酸化亜鉛の平均粒子径  $0.3 \mu\text{m}$ )。その後、ラウロイルパーオキサイド 3 g を加えた。イオン交換水 1500 g にラウリル硫酸ナトリウム 20 g を溶解し、前述の酸化亜鉛スラリーに加え、マイルダーを用いて分散した (堀場製作所製 LA-910 で測定したエマルジョンの平均粒子径  $1.6 \mu\text{m}$ )。次いで、該分散液を 2000 mL のセパラブルフラスコに仕込み、窒素置換後、 $200 \text{ r/min}$  で攪拌しながら、 $70^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $70^\circ\text{C}$  で 10 時間、さらに  $80^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $80^\circ\text{C}$  で 10 時間窒素雰囲気下で重合を行った。重合終了後、遠心分離にて固体を集め、水で洗浄し、凍結乾燥後、ジェットミルで解砕して、複合ポリマー粒子 120 g を得た (酸化亜鉛の内包率 40 質量%)。

### 【 0 0 3 6 】

##### 実施例 2

ビーズミルを用いて、テイカ製シリコーン処理酸化亜鉛 (MZ-507S) 90 g を、ステアリルメタクリレート (SP 値 8.7) 45 g、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート 45 g、ヘプタン 30 g 中で 3 時間攪拌した (大塚電子製 ELS-8000 で測定した酸化亜鉛の平均粒子径  $0.4 \mu\text{m}$ )。その後、ラウロイルパーオキサイド 3 g を加えた。イオン交換水 1500 g にココイルメチルタウリンナトリウム 15 g を溶解し、前述の酸化亜鉛スラリーに加え、ホモジナイザーを用いて分散した (堀場製作所製 LA-910 で測定したエマルジョンの平均粒子径  $1.6 \mu\text{m}$ )。次いで、該分散液を 2000 mL のセパラブルフラスコに仕込み、窒素置換後、 $200 \text{ r/min}$  で攪拌しながら、 $70^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $70^\circ\text{C}$  で 10 時間、さらに  $80^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $80^\circ\text{C}$  で 10 時間窒素雰囲気下で重合を行った。重合終了後、遠心分離にて固体を集め、水で洗浄し、凍結乾燥後、ジェットミ

ルで解砕して、複合ポリマー粒子 1 2 0 g を得た（酸化亜鉛の内包率 5 0 質量％）。

### 【 0 0 3 7 】

#### 実施例 3

ビーズミルを用いて、テイカ製シリコーン処理酸化亜鉛（MZ-507S）40 g を、ラウリルメタクリレート（SP 値 8.7）30 g、エチレングリコールジメタクリレート 50 g 中で 3 時間攪拌した（大塚電子製 ELS-8000 で測定した酸化亜鉛の平均粒子径 0.3  $\mu$ m）。その後、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル 1.5 g を加えた。イオン交換水 500 g にポリビニルアルコール（日本合成化学工業製 EG-30）30 g、ステアロイルメチルタウリンナトリウム 1 g を溶解し、前述の酸化亜鉛スラリーに加え、マイルダーを用いて分散した（堀場製作所製 LA-910 で測定したエマルジョンの平均粒子径 2.0  $\mu$ m）。次いで、該分散液を 1000 mL のセパラブルフラスコに仕込み、窒素置換後、200 r/min で攪拌しながら、60℃ まで昇温し、60℃ で 2 時間、さらに 80℃ まで昇温し、80℃ で 4 時間窒素雰囲気下で重合を行った。重合終了後、遠心分離にて固体を集め、水で洗浄し、凍結乾燥後、ジェットミルで解砕して、複合ポリマー粒子 90 g を得た（酸化亜鉛の内包率 40 質量％）。

### 【 0 0 3 8 】

#### 実施例 4

ビーズミルを用いて、シリコーン処理酸化チタン（平均粒子径 0.25  $\mu$ m の酸化チタン（石原産業製、CR-50）をメチルヒドロジェンポリシロキサン（酸化チタンに対して 2 質量％）を用いて撥水処理したもの）50 g を、ラウリルメタクリレート（SP 値 8.7）56 g、エチレングリコールジメタクリレート 19 g 中で 3 時間攪拌した（大塚電子製 ELS-8000 で測定した酸化チタンの平均粒子径 0.3  $\mu$ m）。その後、ラウロイルパーオキサイド 1.5 g を加えた。イオン交換水 750 g にポリビニルアルコール（日本合成化学工業製 EG-30）7.5 g を溶解し、前述の酸化チタンスラリーに加え、ホモジナイザーを用いて分散した（堀場製作所製 LA-910 で測定したエマルジョンの平均粒子径 11.5  $\mu$ m）。次いで、該分散液を 2000 mL のセパラブルフラスコに仕込み、窒素置換後

、150 r/minで攪拌しながら、75℃まで昇温し、75℃で8時間、窒素雰囲気下で重合を行った。重合終了後、遠心分離にて固体を集め、水で洗浄し、凍結乾燥後、ジェットミルで解砕して、複合ポリマー粒子120 gを得た（酸化チタンの内包率40質量%）。

## 【0039】

## 実施例5

ビーズミルを用いて、石原産業製シリコーン処理酸化チタン（平均粒子径0.25  $\mu$ mの酸化チタン（石原産業製、CR-50）をメチルヒドロジェンポリシロキサン（酸化チタンに対して2質量%）を用いて撥水处理したもの）50 gを、ポリジメチルシロキシプロピルメタクリレート（チッソ社製、サイラプレーンFM0711、MW1000、SP値 7.6）10 g、イソステアリルメタクリレート（SP値 8.2）50 g、エチレングリコールジメタクリレート40 g、ポリジメチルシロキサン（5000cs）10 g中で3時間攪拌した（大塚電子製ELS-8000で測定した酸化チタンの平均粒子径0.4  $\mu$ m）。その後、ラウロイルパーオキサイド3 gを加えた。イオン交換水1500 gにポリビニルアルコール（日本合成化学工業製EG-30）45 gを溶解し、前述の酸化チタンスラリーに加え、ホモジナイザーを用いて分散した（堀場製作所製LA-910で測定したエマルジョンの平均粒子径1.8  $\mu$ m）。次いで、該分散液を2000 mLのセパラブルフラスコに仕込み、窒素置換後、200 r/minで攪拌しながら、70℃まで昇温し、70℃で10時間、さらに80℃まで昇温し、80℃で10時間窒素雰囲気下で重合を行った。重合終了後、遠心分離にて固体を集め、水で洗浄し、凍結乾燥後、ジェットミルで解砕して、複合ポリマー粒子120 gを得た（酸化チタンの内包率33質量%）。

## 【0040】

## 比較例1

ビーズミルを用いて、テイカ製シリコーン処理酸化亜鉛（MZ-507S）60 gを、スチレン（SP値 9.2）60 g、ジビニルベンゼン30 g中で3時間攪拌した（大塚電子製ELS-8000で測定した酸化亜鉛の平均粒子径0.3  $\mu$ m）。その後、ラウロイルパーオキサイド3 gを加えた。イオン交換水1500 gにラ

ウルシル硫酸ナトリウム 20 g を溶解し、前述の酸化亜鉛スラリーに加え、マイルダーを用いて分散した（堀場製作所製 LA-910 で測定したエマルジョンの平均粒子径  $2.1 \mu\text{m}$ ）。次いで、該分散液を 2000 mL のセパラブルフラスコに仕込み、窒素置換後、 $200 \text{ r/min}$  で攪拌しながら、 $70^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $70^\circ\text{C}$  で 10 時間、さらに  $80^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $80^\circ\text{C}$  で 10 時間窒素雰囲気下で重合を行った。重合終了後、遠心分離にて固体を集め、水で洗浄し、凍結乾燥後、ジェットミルで解砕して、複合ポリマー粒子 110 g を得た（酸化亜鉛の内包率 40 質量%）。

## 【0041】

## 比較例 2

ビーズミルを用いて、テイカ製シリコーン処理酸化亜鉛（MZ-507S）30 g をメチルメタクリレート（SP 値 8.9）70 g 中で 3 時間攪拌した（大塚電子製 ELS-8000 で測定した酸化亜鉛の平均粒子径  $0.3 \mu\text{m}$ ）。その後、ラウロイルパーオキサイド 2.1 g を加えた。イオン交換水 500 g にラウリル硫酸ナトリウム 5 g を溶解し、前述の酸化亜鉛スラリーに加え、マイルダーを用いて分散した（堀場製作所製 LA-910 で測定したエマルジョンの平均粒子径  $2.2 \mu\text{m}$ ）。次いで、該分散液を 2000 mL のセパラブルフラスコに仕込み、窒素置換後、 $200 \text{ r/min}$  で攪拌しながら、 $70^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $70^\circ\text{C}$  で 10 時間、さらに  $80^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $80^\circ\text{C}$  で 10 時間窒素雰囲気下で重合を行った。重合終了後、遠心分離にて固体を集め、水で洗浄し、凍結乾燥後、ジェットミルで解砕して、複合ポリマー粒子 70 g を得た（酸化亜鉛の内包率 30 質量%）。

## 【0042】

## 比較例 3

ビーズミルを用いて、テイカ製酸化亜鉛（MZ-700：カタログによる粒径  $0.02 \mu\text{m}$ 、シリコーン未処理品）20 g を、ラウリルメタクリレート（SP 値 8.7）40 g、エチレングリコールジメタクリレート 40 g、ヘプタン 20 g 中で 3 時間攪拌した。その後、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル 1.6 g を加えた。イオン交換水 500 g にラウリル硫酸ナトリウム 6.5 g を溶解し、前述の酸化亜鉛スラリーに加え、マイルダーを用いて分散した（堀場



製作所製LA-910で測定したエマルジョンの平均粒子径 $2.0\mu\text{m}$ )。次いで、該分散液を1000mLのセパラブルフラスコに仕込み、窒素置換後、 $200\text{r}/\text{min}$ で攪拌しながら、 $60^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、 $60^{\circ}\text{C}$ で2時間、さらに $80^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、 $80^{\circ}\text{C}$ で4時間窒素雰囲気下で重合を行った。重合終了後、遠心分離にて固体を集め、水で洗浄し、凍結乾燥後、ジェットミルで解砕して、複合ポリマー粒子70gを得た(酸化亜鉛の内包率20質量%)。

【0043】

試験例

実施例1～5及び比較例1～3で得られた複合ポリマー粒子について、以下の方法で、SPFを測定した。また製品への配合性及び使用感を下記方法で評価した。結果を表1に示す。

【0044】

<SPFの測定法>

・配合組成

1. ポリエーテル変性シリコーン(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製、SH3775M) : 1.8質量%
2. ジカプリン酸ネオペンチルグリコール : 2.0質量%
3. スクアラン : 4.0質量%
4. 4-メトキシ桂皮酸 2-エチルヘキシル : 1.0質量%
5. 直鎖ジメチルシリコーン(2cs) : 36.0質量%
6. 複合ポリマー粒子 : 金属酸化物として5.0質量%
7. グリセリン : 4.3質量%
8. 水 : バランス

・配合手順

- a) 成分1～4を均一配合し、成分5と6の分散液を加えさらに分散する。
- b) 成分7と8を混合する。
- c) a)にb)を徐々に添加し、ホモミキサーをかけて乳化物を作成する。

・試料調製

医療用テープ(Transpore surgical tape)を用意する。 $5\times 8\text{cm}^2$ のテープ上

に前述の乳化物をシリンジで80 $\mu$ L載せ、指で一面に広げる。

・SPF測定

簡易型SPF測定器(labsphere製; UV TRANSMITTANCE ANALYZER)に前述の試料をセットし、測定する。5回測定し、平均を採用する(下一桁を四捨五入)。

【0045】

＜製品への配合性及び使用感の評価法＞

製品への配合性は、上記SPF測定用と同様の配合組成での1ヶ月の保存安定性を、下記の基準で3段階で評価し、また使用感は、上記SPF測定用と同様の配合組成での感触を、専門パネラー1名により、下記の基準で3段階で評価した。

・配合性(1ヶ月の保存安定性)

○: 全く、凝集していない。

△: やや凝集が見られる。

×: 凝集が著しく見られる。

・使用感

○: 違和感なく使用できる。

△: ややざらざら感がある。

×: ざらざら感が感じられる。

【0046】

【表 1】

	SPF	製品への配合性	使用感
実施例 1	7	○	○
実施例 2	7	○	○
実施例 3	7	○	○
実施例 4	7	○	○
実施例 5	7	○	○
比較例 1	4	○	○
比較例 2	4	○	○
比較例 3	4	△	○

【0047】

## 【発明の効果】

紫外線防御能を発揮するためには、複合ポリマー粒子中に金属酸化物が、相当の有効量を有し、均一に分散していること、並びに配合組成中で複合ポリマー粒子が均一に分散していることの2条件を満たす必要がある。通常、表面未処理の金属酸化物を高濃度配合するとモノマーを吸収し流動性が無くなり、乳化することが出来なくなるが、本発明では、平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下であるシリコン及び／又はフッ素化合物で被覆された金属酸化物と、溶解度パラメータが8.9未満のモノマーを用いることで、複合ポリマー粒子中に金属酸化物のかなりの量を、比較的均一に分散させることが出来、流動性が良好で、乳化することが出来る。しかも化粧料中に安定に配合することができるため、本発明の複合ポリマー粒子を配合した化粧料は、紫外線防御能が高い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 W/O乳化化粧品中でも配合安定性に優れ、紫外線防御効果が高く、使用感の良い複合ポリマー粒子の提供。

【解決手段】 シリコーン及び／又はフッ素化合物で被覆された、平均粒子径  $1\mu\text{m}$  以下の金属酸化物を含有し、必須成分として溶解度パラメータが 8.9 未満のビニルモノマーと、架橋剤を重合して得られる複合ポリマー粒子、及びその複合ポリマー粒子の製法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名 花王株式会社